

ĆWICZENIE 2

NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE W UKŁADZIE FAZA CIEKŁA – FAZA GAZOWA

Przybory i odczynniki

Stalagmometr na statywie
Zastaw do pomiarów napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową
Biureta na 50 ml
Dwie zlewki na 50 ml
Zlewka na 200 ml
Pipety na 10 ml, 20 ml, 50 ml
96% alkohol etylowy
0,1% roztwór mydła

Wstęp

Cząsteczka cieczy, znajdująca się na powierzchni fazowej cieczer-gaz, jest poddana oddziaływaniu sił międzycząsteczkowych obydwu ośrodków. Siła wypadkowa, skierowana prostopadle do powierzchni fazowej, dąży do wciągnięcia cząsteczki w głąb cieczy: siła ta nosi nazwę ciśnienia powierzchniowego. Prostopadła do ciśnienia powierzchniowego siła, styczna do powierzchni, nazywa się napięciem powierzchniowym. Działanie tych sił wywołuje dążenie układu do zmniejszenia powierzchni fazowej. Miarą napięcia powierzchniowego jest siła działająca na jednostkę długości na powierzchni fazowej (siła styczna do tej powierzchni, dążąca do jej zmniejszenia). Lub praca potrzebna do zwiększenia powierzchni fazowej o jednostkę. Równoważnymi wymiarami napięcia powierzchniowego są więc dyna/cm oraz J/cm^2 ($10^{-3} \text{ N}/\text{m}$ i $10^{-3} \text{ J}/\text{m}^2$).

Najmniejszą wartość, stosunku wielkości powierzchni do objętości wykazuje kula. Stąd też, w wyniku działania napięcia powierzchniowego dążącego do zmniejszenia powierzchni fazowej, ciecze zawieszona w fazie gazowej przyjmują kształt kulistych kropeł (krople mgły, krople cieczy wypływającej ze zbiornika). Zjawisko staje się bardziej złożone w przypadku zetknięcia się trzech faz (np. dwie fazy ciekłe i faza gazowa lub faza ciekła, stała i gazowa itp.). Na cząsteczkę cieczy znajdującą się na granicy zetknięcia się trzech faz oddziałują siły międzycząsteczkowe trzech ośrodków. W przypadku jeżeli napięcie powierzchniowe na granicy faz ciekła – gazowa jest większe niż na granicy fazy ciekła – stała, wówczas obserwuje się zwilżanie. Ma to miejsce w układach takich, jak na przykład: woda – odtłuszczona powierzchnia szkła, benzen – metal, miedź rtęć. W przeciwnym przypadku obserwuje się brak zwilżalności np. woda – natłuszczona powierzchnia metalu lub szkła, rtęć – szkło lub rtęć żelazo itp. W obydwu przypadkach (zwilżalności lub braku zwilżalności) zwiększa się ta powierzchnia, której rozbudowa jest związana z mniejszym nakładem energii.

Tematem niniejszego ćwiczenia jest napięcie powierzchniowe na granicy faz ciekłej i gazowej. Tak zwane napięcie powierzchniowe właściwe wyznacza się w układzie nie zawierającym obcych gazów (ciecz – para). Jednakże obecność obcych gazów, gdy nie reagują one z badaną cieczą, wpływa w zanedbywalnie małym stopniu na mierzoną wielkość.

Zależność napięcia powierzchniowego cieczy od temperatury opisuje wprowadzone przez Etöväsa równanie:

$$\sigma \left(\frac{M}{d} \right)^{\frac{2}{3}} = K(T_k T - \sigma) \quad (1)$$

gdzie M oznacza ciężar cząsteczkowy, d – ciężar właściwy (stąd M/d jest objętością jednego mola), T_k – temperatura krytyczna, K jest wartością stałą*.

Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia substancji rozpuszczonych posiada charakter złożony, zależny od rodzaju układu. Dla wodnych roztworów kwasów tłuszczowych zależność tę ujmuje wyprowadzone przez Szyszkowskiego równanie:

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} = 1 - b \ln\left(1 + \frac{c}{a}\right) \quad (2)$$

gdzie σ_o oznacza napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika, σ -roztworu, a oraz b są stałymi, c – stężeniem. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia wiąże się w tym przypadku ze zjawiskiem adsorpcji substancji rozpuszczonej na granicy fazowej. W przypadku stopów metali brak jest ogólnego równania ujmującego zależność napięcia powierzchniowego od stężenia. Dodatkowym czynnikiem komplikującym sytuację w tych układach jest możliwość powstania różnych związków.

Jak wynika z definicji napięcia powierzchniowego, zmiana wielkości powierzchni fazowej wiąże się z efektami energetycznymi. Zmiana energii swobodnej związana ze wzrostem powierzchni o 1 cm² jest równa potrzebnej do tego pracy. Tak więc energia swobodna 1 cm² powierzchni fazowej jest równa napięciu powierzchniowemu:

$$F = \sigma \quad (3)$$

Uwzględniając zależności

$$\left(\frac{dF}{dT} \right)_V = -S \quad (4a)$$

oraz

$$F = U - TS \quad (4b)$$

można napisać

$$U = \sigma T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \quad (5)$$

U oznacza tu całkowitą energię 1cm² powierzchni fazowej.

* Wartość tej stałej w przypadku szeregu cieczy organicznych wynosi 2.12. Stwierdzenie niższej wartości K wiązano dawniej z asocjacją cząsteczek cieczy. Obecnie przypisuje się to działaniu szeregu innych, nie zawsze znanych czynników.

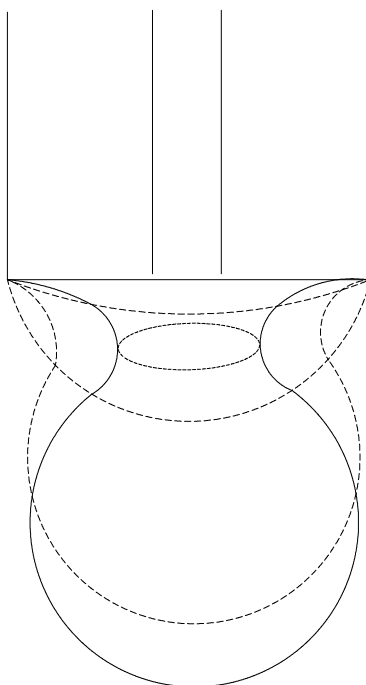
Cel ćwiczenia

1. Pomiar napięcia powierzchniowego alkoholu oraz roztworu wskazanego detergentu metodami stalagmometryczną i pęcherzykową. Wyznaczenie błędów względnych i ocena dokładności metody.
2. Pomiar napięcia powierzchniowego (metodą stalagmometryczną lub pęcherzykową) roztworów wodnych detergentu oraz alkoholu o różnych stężeniach. Ustalenie w oparciu o uzyskane wyniki zakresu stosowalności równania Szyszkowskiego oraz ewentualne wyznaczenie współczynników tego równania.
3. Wykreślenie na podstawie danych tabelarycznych zależności napięcia powierzchniowego: wody, glinu, cynku, cyny ołowiu i miedzi od temperatury. W oparciu o ten wykres należy wyznaczyć wartości $d\sigma/dt$. Należy również wyznaczyć całkowitą energię powierzchniową tych substancji (Równanie 5).

Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

Istnieje szereg metod wyznaczanie napięcia powierzchniowego na granicy faza ciekła – gazowa. W tym ćwiczeniu jest mowa o dwóch z nich: o metodzie stalagmometrycznej i pęcherzykowej.

Pierwsza z nich polega na pomiarze ilości kropeł powstających podczas wypływu określonej objętości cieczy z rurki kapilarnej. Krople są tym większe im większe jest napięcie powierzchniowe. Ilustracja 1 przedstawia poszczególne stadia narastania odrywającej się podczas wypływu z kapilary kropli. Oderwanie się kropli nastąpi wówczas, gdy jej ciężar zrównoważy działającą na obwodzie przewężenia, siłę napięcia powierzchniowego $2\pi r\sigma$.



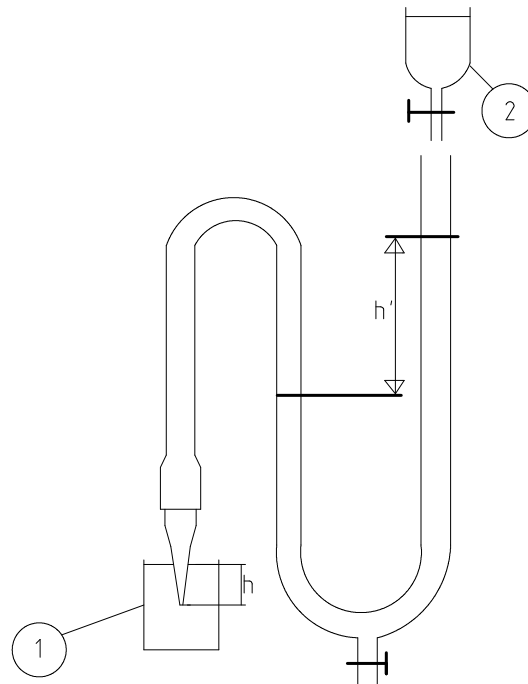
Ilustracja 1: Wypływ kropli z kapilary/ Linią przerywaną zaznaczono kolejne stadia formowania się kropli, linią ciągłą kroplę w momencie odrywania się.

Licząc liczbę kropli powstających podczas wypływu tej samej objętości dwóch różnych cieczy oraz znając ich ciężar właściwy, można wyliczyć stosunek ich napięcia powierzchniowego.

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1} \quad (6)$$

gdzie d oraz n oznaczają odpowiednio ciężary właściwe oraz liczbę kropli.

Metoda pęcherzykowa polega na pomiarze ciśnienia potrzebnego do wypchnięcia pęcherzyka gazu poprzez rurkę kapilarną, do badanej cieczy. Ciśnienie to mierzy się zazwyczaj układem manometrycznym pokazanym na Ilustracja 2



Ilustracja 2: Aparat do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową: 1- ciecz badana, 2 - zbiornik z cieczą manometryczną

Ze zbiornika 2 doprowadza się kroplami ciecz manometryczną (zazwyczaj zabarwiona woda) aż do osiągnięcia ciśnienia powodującego wypchnięcie bańki gazu z kapilary. Mierząc to ciśnienie w przypadku dwóch różnych cieczy oraz znajdując ich ciężary właściwe, można wyznaczyć stosunek napięć powierzchniowych tych cieczy.

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{h'_1 d_m - h_1 d_1}{h'_2 d_m - h_2 d_2} \quad (7)$$

gdzie: h' oznacza różnicę poziomów cieczy odczytaną za manometrze w momencie oderwania się bańki gazu, h – głębokość znużenia końca kapilary, d_m – ciężar właściwy cieczy manometrycznej (w niniejszym ćwiczeniu stosuje się wodę jako ciecz manometryczną stąd $d_m = 1$), d_1 oraz d_2 – ciężary właściwe badanych cieczy.

1. Porównanie wyników pomiaru napięcia powierzchniowego metodami stalagmometryczną i pęcherzykową

Stalagmometr napełnia się kolejno – wodą destylowaną, alkoholem (etylowym lub metylowym) oraz roztworem detergentu o podanym stężeniu.* Liczy się krople powstające podczas wypływu roztworu mieszczącego się pomiędzy zaznaczonymi na stalagmometrze kreskami. W przypadku każdego z badanych roztworów pomiar ten powtarza się co najmniej 3 razy. Wyniki notuje się według schematu Tabela 1

Wyliczając napięcie powierzchniowe należy podstawić do Równania 6 średnią wartość n.

Podobnie co najmniej trzykrotnie wykonuje się dla każdego roztworu pomiar metodą pęcherzykową. Obliczając napięcie powierzchniowe należy podstawić do Równania 7 średnią wartość h'. Ciężar właściwy cieczy manometrycznej przyjmuje się równy 1g/cm³. Błędy względne oznaczeń napięcia powierzchniowego metodami stalagmometryczną i pęcherzykową wylicza się z równań 8 i 9. Należy te równania wyprowadzić z równań 6 i 7.

$$\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_x} = \frac{\Delta d_x}{d_x} + \frac{\Delta d_{H_2O}}{d_{H_2O}} + \frac{\Delta n_x}{n_x} + \frac{\Delta n_{H_2O}}{n_{H_2O}} + \frac{\Delta\sigma_{H_2O}}{\sigma_{H_2O}} \quad (8)$$

Tabela 1: Wyniki pomiarów porównawczych napięcia powierzchniowego wykonanych metodą stalagmometryczną oraz pęcherzykową

Substancja	Ilość kropeł w kolejnych pomiarach	Ciężar właściwy d [g/cm ³]	$\frac{\sigma_x}{\sigma_{H_2O}}$	δ_x [dyn/cm]	Manometryczna różnica poziomów h [mm]	Głębokość znużenia kapilary h [mm]	$\frac{\sigma_x}{\sigma_{H_2O}}$	δ_x [dyn/cm]
H ₂ O średnia:...	1,00	1,00	Wartość z tabeli 2.3 odpowiadająca t° pomiaru średnia:... średnia:...	1,00	
Alkohol 96% średnia:...	0,807		 średnia:... średnia:...		
Roztwór detergentu średnia:...	1,00		 średnia:... średnia:...		

$$\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_x} = \frac{\Delta h_{H_2O}}{h' - h} + \frac{\Delta h'_{H_2O}}{h' - h} + \frac{\Delta d_x}{h' - h} + \frac{\Delta h'_x}{h'_x - h_x d_x} + \frac{\Delta h_x}{\sigma_{h'_x - h_x d_x}} + \frac{\Delta d_x}{\sigma'_{h_x} - h_x d_x} \quad (9)$$

* Zmieniając rodzaj roztworu należy starannie przemyć stalagmometr wodą destylowaną. Następnie zaś niewielką ilością badanego roztworu.

Podstawiając do równań 8 i 9 znalezione wartości pomiarowe należy wyliczyć procentowy błąd względny wykonanych oznaczeń napięcia powierzchniowego alkoholu i roztworu mydła. Wykonując obliczenia można przyjąć, że d_x jest wyznaczone z dokładnością do 1% (to znaczy $\Delta d_x/d_x \cdot 100 = 1$), d_{H_2O} należy odczytać dla temperatury pomiaru z tablicy podanej w Ćwiczeniu 1: Lepkość, d_{H_2O} jest różnicą rzeczywistego ciężaru właściwego wody i przyjętej w tym obliczeniu wartości $1g/cm^3$.

Analizując równania 8 i 9 należy wypowiedzieć się, podając uzasadnienie celowości stosowania metody stalagmometrycznej i pęcherzykowej do badania cieczy o małym oraz o dużym napięciu powierzchniowym. Należy również wypowiedzieć się o celowości stosowania przy wyliczaniu napięcia powierzchniowego, z danych pomiarowych, rzeczywistego ciężaru właściwego wody odpowiadającego t° pomiaru, zamiast przybliżonej równej $1g/cm^3$.

2. Jedną z dwóch omówionych wyżej metod oznacza się napięcie powierzchniowe roztworów alkoholu oraz detergentu o stężeniach podanych w Tabela 2 danych pomiarowych sporządza się wykresy zależności napięcia powierzchniowego roztworów od ich stężenia.

Doświadczalne sprawdzenie równania (lub zakresu stosowalności równania) sprowadza się zazwyczaj do znalezienia układu współrzędnych, w którym podstawione do równania wyniki pomiarowe układają się na linii prostej. W przypadku równania 2 tego rodzaju bezpośrednie sprawdzenie jest niemożliwe ze względu na złożoność wyrażenia. Stosunkowo proste jest natomiast sprawdzenie różniczkowej postaci równania:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{b\sigma_o}{a+c} \quad (10a)$$

po przekształceniu

$$\frac{1}{\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)} = -\frac{a}{b\sigma_o} - \frac{c}{b\sigma_o} \quad (10b)$$

Tabela 1: Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów wodnych detergentu i alkoholu o różnych stężeniach

$$n_{H_2O} = \dots; \quad h'_{H_2O} = \dots \text{ [mm]}; \quad h_{H_2O} = \dots \text{ [mm]}; \quad \sigma_{H_2O} = \dots \text{ [dyn/cm]}$$

Sporządzanie roztworów	Stężenie %	Ciężar właściwy d_x [g/cm ³]	Ilość kropeł n_x lub ciśnienie manometr. h_x [mm]	Głębokość zanurzenia kapilary h_x [mm]	Napięcie powierzchniowe σ [dyn/cm]	Błąd względny %	$\frac{d\sigma}{dc}$	$\frac{1}{d\sigma/dc}$
Roztwór wodny detergentu	c							
100 ml H ₂ O+ 0,5 ml roztw. c[%] 100 " " + 1 " " " 100 " " + 2 " " " 100 " " + 3 " " " . . . itd., aż kolejne zmiany stężenia przestaną wpływać zasadniczo na wielkości mierzone n_x i h_x (przy $h_x = \text{const.}$)		1,0						
Roztwór wodny alkoholu etylowego	ok. 100							
20 ml roztw. 100% + 5ml H ₂ O 25 ml " 80% + 8,3ml H ₂ O 33,3 ml " 60% + 16,7ml " 20 ml " 40% + 20ml " 20 ml " 20% + 20ml " 20 ml " 10% + 20ml " 10 ml " 5% + 40ml "	80 60 40 20 10 5 1	0,807 0,859 0,909 0,948 0,974 0,985 0,991 0,997						

Tabela 3: Zależność napięcia powierzchniowego wody i szeregu metali od temperatury*

H ₂ O		Sn		Pb		Zn		Al		Cu	
t° [°C]	σ [dyn.cm]	t° [°C]	σ [dyn.cm]	t° [°C]	σ [dyn.cm]	t° [°C]	σ [dyn.cm]	t° [°C]	σ [dyn.cm]	t° [°C]	σ [dyn.cm]
0	75,626	232	578,8	327	469,9	420	773,0	706	494	1131	11033
5	74,860										
10	74,113	250	575,8	370	465,9	505	762,2	762,2	489	1150	1145
15	73,350										
20	72,583	300	566,0	425	443,3	545	749,5	794	483	1200	1154
25	71,810										
30	71,035	350	556,2	472	440,5	616	739,7	816	480	1215	1166
35	70,230										
40	69,416	400	545,4	507	430,7	635	728,9	897	469		
45	68,592										
50	67,799	450	535,6	610	421,8			906	466		
55	66,894										
60	66,040	500	525,8	657	415,9			935	463		
65	65,167										
70	64,274	550	516,0								
75	63,393										
80	62,500	600	506,2								
85	61,584										
90	60,684										
95	59,763										

*Dane Matuyamy (Sn, Pb, Zn); Ziwkowa (Al), Saurwalda (Cu) wg V.K. Semenchenko, Surface Phenomena in Metals and Alloys, New Yourk 1961

Posługując się wykresami $\sigma=f(c)$ należy wyznaczyć, na drodze różniczkowania graficznego, wartości $d\sigma/dc$ odpowiadające poszczególnym stężeniom. Sporządza się wykres: odwrotność pochodnej jako funkcja stężenia (patrz równanie 10b). Liniowy przebieg zależności wyznacza zakres stężeń, w którym w przypadku badanych układów stosuje się równanie Szyszkowskiego. W przypadku uzyskania liniowego przebiegu należy wyznaczyć wartości współczynników równań 2 i 10.

3. W oparciu o dane zawarte w Tabela 3 należy sporządzić wykresy zależności napięć powierzchniowych podanych substancji od temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników wyznacza się wartości $d\sigma/dT$. Posługując się tymi wielkościami należy wyliczyć energię 1cm^2 powierzchni gazowej (równanie 5). W przypadku rozpatrywanej tu liniowej zależności $\sigma=f(T)$ wartość U jest stała dla danego metalu (można to łatwo wykazać różniczkując równanie 5 względem temperatury).

Zastosowanie

Napięcie powierzchniowe jest czynnikiem odgrywającym dużą rolę w szeregu procesów przemysłowych. Na przykład w procesie wzbogacania flotacyjnego wykorzystuje się różnicę zwilżalności poszczególnych składników rudy. Metoda ta znajduje szerokie zastosowanie do wzbogacania ubogich rud metali (zwłaszcza rud polimetalicznych ze względu na możliwość selektywnej flotacji), jak i dla oddzielania siarki od żelaza, rozdzielania różnych składników petrograficznych węgla kamiennego itp.

Napięcie powierzchniowe na granicy faza ciekła – faza gazowa decyduje o stopniu przesylenia, który trzeba osiągnąć dla utworzenia trwałych zarodków nowej fazy, to jest o stopniu przechłodzenia w przypadku skraplania, przegrzania w przypadku wrzenia. Im większe jest napięcie powierzchniowe, tym trudniej jest przechłodzić parę i tym łatwiej jest przegrzać ciecz. Szczególnie w tym drugim przypadku istnieją ważne praktycznie konsekwencje. Na przykład przegrzanie wody w kotłach może być przyczyną eksplozji. Podobnie przegrzanie olejów lub tłuszczów może doprowadzić do gwałtownego wyrzucenia ich z naczynia w momencie, gdy zacznie się wrzenie. Problem zarodkowania fazy gazowej odgrywa również dużą rolę w procesach odgazowywania ciekłych metali.

Napięcie powierzchniowe na granicy faza ciekła – faza stała jest jednym z czynników decydujących o szybkości tworzenia się narastania zarodków kryształów, a więc pośrednio decydujących o budowie zakrzepłego metalu. Szczególnym przypadkiem jest tu na przykład zagadnienie postaci grafitu w żeliwie. W żeliwie szarym występuje on w postaci płatków o silnie rozbudowanej powierzchni. Świadczy to, że w warunkach krzepnięcia napięcie powierzchniowe na granicy metal_(ciecz) – grafit_(stały) jest małe. Wprowadzenie dodatków stopowych, zwiększających napięcia powierzchniowe w warunkach krzepnięcia, prowadzi do zmniejszenia powierzchni fazowej (układ dąży do minimum energii swobodnej). Grafit wydziela się wówczas postaci kulek (grafit sferoidalny). Żeliwo tego typu ma znacznie lepsze własności wytrzymałościowe.

Podczas produkcji aluminium (elektroliza tlenku glinu rozpuszczonego w stopionym kryolicie) obserwuje się co pewien czas gwałtowny wzrost napięcia na elektrodach wanny (tzw. efekt anodowy). Zjawisko to jest związane ze spadkiem stężenia tlenku glinu w elektrolizie, poniżej pewnej wartości granicznej. Istnieje hipoteza tłumacząca efekt anodowy zależnością napięcia powierzchniowego na granicy elektrolit – anoda grafitowa, od stężenia tlenku glinu. Spadek stężenia tlenku glinu powoduje pogorszenie zwilżalności. Bańki gazy wydzielającego się na anodzie (tlen, tlenki węgla) przylegają do niej powodując wzrost oporu układu.

Zwilżalność jest również czynnikiem decydującym o przydatności lutów. Zależnie od rodzaju lutowanego metalu należy tak dobrać skład lutu, aby uzyskać dobrą zwilżalność.